

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2852532号

(45) 発行日 平成11年(1999) 2月3日

(24) 登録日 平成10年(1998)11月20日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

P I

C 0 9 K 5/06

C 0 9 K 5/06

H

請求項の数2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平1-203510

(22) 出願日 平成1年(1989) 8月4日

(65) 公開番号 特開平3-66789

(43) 公開日 平成3年(1991) 3月22日

審査請求日 平成8年(1996) 4月24日

(73) 特許権者 999999999

三菱電機工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 百瀬 千秋

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電

機工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 林 祐一

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電

機工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 中河原 清

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電

機工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 尾関 弘

審査官 西川 和子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄熱材

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】パラフィン類100重量部、炭化水素ゴム1～20重量部及び結晶性ポリオレフィン1～20重量部を主成分として含有してなることを特徴とする蓄熱材。

【請求項2】蓄熱材の形状がシート状あるいは板状である第1請求項に記載の蓄熱材。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は蓄熱材に関し、更に詳しくはパラフィン類を主成分として用いた蓄熱材に関する。

【従来の技術】

従来蓄熱材はその原理から物質の顕熱を利用するもの、物質の相変化潜熱を利用するもの、物質の化学反応熱を利用するもの等がある。現在実用的な面より物質の相変化潜熱を利用する蓄熱材が注目を集めており、蓄熱

2

式空調機器、蓄熱式建材、各種保温器具や装置等に利用されつつある。

この相変化潜熱を利用する蓄熱材の一つとしてパラフィン等の有機物質を用いた所謂有機蓄熱材がある。この有機蓄熱材は使用中に過冷却、相分離等の難点が少なく、長期寿命に優れているので従来から注目されている。

元来、潜熱型蓄熱材は無機系、有機系を含め固体から液体への相変化時に蓄熱し、液体から固体への相変化時に放熱する。このためこれ等潜熱型蓄熱材を利用するためには液化時に流動して漏れないような形態を保つような配慮が要求される。このための密閉容器や袋に収納する方法では、充分なる強度を有する容器等を使用すればコストが高く実用的ではなく、また簡易的なものにすれば容易に破損して液が漏れたり溢れたりする恐れがあり

10

(2)

特許2852532

3

長期間使用する点では問題が生じる。

従って容器に収納する手段に代わって（イ）多孔質物質内に収納する、（ロ）マイクロカプセル化する等の方法が提案され、またこれ等を組合せた方法が使用されつつある。更にはまた（ハ）ポリオレフィン、通常は架橋ポリオレフィンに収納させてカプセル中に閉じ込める方法も提案されている。

しかしながら上記各方法によってもパラフィン等のしみ出しが完全には防止出来ずに大きな問題となっており、その他製造上の工程が複雑でコスト高となったり、単位体積当たりの蓄熱材の含有量が減少する等の問題が生じる。更に上記（ロ）のマイクロカプセル化する方法ではカプセル間に空間が生じ、この空間の存在により単位体積当たりの蓄熱性能が低下する。

またその他の従来方法として結晶性ポリエチレン等の結晶状ポリオレフィンに締め込む方法も知られているが、取扱い上の難点がある。たとえば硬くて取扱いが困難であったり、通常の取扱い中に破損したりする。更に高温でパラフィン等が相分離してしみ出す難点も生じ、これを防止するためには容器を強固なものとする必要があり実用的ではない。

一般に蓄熱材は、限られた空間に設置されることが多く、特に蓄熱材の好ましい用途である蓄熱式床暖房装置の場合等ではその設置空間は極めて限定され、単位体積当たりの蓄熱量が少しでも大きいことが強く要望されている。

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、従来の有機蓄熱材の上記難点を解消することであり、更に詳しくは使用温度域で30kcal/kg以上、好ましくは35kcal/kg以上の高レベルの潜熱を有する有機蓄熱材料であって、用いたパラフィン類の最高結晶転移温度（ $T_{m,1}$ 、後記するように多くの場合、融点に該当する。）以上においても溶融、滴下、相分離、液体のブリードがなく、しかも $T_{m,1}$ 以下（パラフィン類は、固体状を呈する。）でも脆くなく、シート状に成形しても割れることなく適度な柔軟性を有する蓄熱材を開発することである。

【課題を解決するための手段】

この課題はパラフィン類100重量部、炭化水素系ゴム1～20重量部及び結晶性ポリオレフィン1～20重量部を主成分として成る組成物を蓄熱材として使用することにより解決される。

本発明者の研究に依れば、上記三成分からなる組成物、即ちパラフィン類100重量部、炭化水素ゴム1～20重量部、及び結晶性ポリオレフィン1～20重量部から成る組成物を蓄熱材として使用するときは、高レベルの潜熱を有することが出来、蓄熱材の温度がパラフィン類の $T_{m,1}$ 以上となっても溶融、滴下、相分離、ブリード等の望ましくない現象が生じなくなり、しかもパラフィン類が固体状となる $T_{m,1}$ 以下の低温度に於いても脆くなく適

4

度な柔軟性を有し、シート状に成形しても割れることもなく、従来のこの蓄熱材の難点をことごとく解消できることが見出され、これに基づき本発明が完成されたものである。

【発明の作用並びに構成】

本発明に於いて使用されるパラフィン類としては、JIS K 7121（プラスチックの転移温度測定方法）に従って測定した $T_{m,1}$ が使用温度、即ち室温～100℃好ましくは室温～80℃前後の温度域にある有機化合物が使用される。但しこの際の室温とは、本発明の蓄熱材がその稼働中に遭遇する最低温度を意味する。

パラフィン類の好ましい具体例としては、各種パラフィン、ロウ、ワックスをはじめ、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸やポリエチレングリコール等のアルコール類を例示することが出来、これ等1種が単独で、または2種以上の混合物として使用される。

上記した使用温度において、パラフィン類のあるものは唯一つの結晶転移温度を有し（この場合はその温度が $T_{m,1}$ となる。）、またあるものは2種以上の多数の結晶転移温度を有する。2種以上のパラフィン類の混合物も2以上の多数の結晶転移温度を有する場合が多い。それらの場合においては、最高の結晶転移温度が $T_{m,1}$ に該当する。本発明で使用するパラフィン類は、必ずしも明確な融点（全体が固体から液体に相変化する温度）を示すものに限定しないが、多くのパラフィン類については、一般に $T_{m,1}$ が融点に該当する。使用温度において、2以上の多数の結晶転移温度を有するパラフィン類の場合、それら全ての結晶転移温度を蓄熱に利用することが出来る。

本発明に於いて使用する炭化水素ゴムとしては天然ゴム、SBR、BR、IR、IIR、EPM、EPDM、及びエチレン-酢酸ビニル共重合体ゴム等の1種または2種以上が作用される。これ等炭化水素ゴムは、それ自体は夫々良く知られたものであり、夫々のゴムとしては従来から知られたものがいずれも使用される。

この炭化水素ゴムは他の2成分と相俟って全体として上記の如き優れた効果を発揮するが、特にパラフィン類の $T_{m,1}$ 以上の温度での溶融、滴下、相分離、ブリードの防止に効果が大きく、特にパラフィン類を包み込んでブリード防止に特に効果が大きい。

本発明に於いて用いる結晶性ポリオレフィンとしては、その成分としてポリメチレン、ポリエチレン、ポリスチレンなどのホモポリマー、メチレンを主体としてエチレン、プロピレン等が共重合したもの、エチレンを主体としてメチレン、プロピレン、ブテン等が共重合したもの、プロピレンを主体として他のオレフィンが共重合したものなどオレフィン同志のコポリマー、エチレン、プロピレン、ブテンなどのオレフィンと他のモノマー、たとえば酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸等とのコポリマー等であり、これ等は1種または2種以上で使

(3)

特許2852532

5

用されるが、就中JIS K 7121（プラスチックの転移温度測定方法）によって測定される最高結晶転移温度（通常は融点に該当する。）が使用したパラフィン類の T_m より少なくとも10℃高いもの、好ましくは T_m より少なくとも20℃高いものが使用される。特にこれ等結晶性ポリオレフィンの転移温度は、蓄熱材を床暖房装置等の熱源を設けてなる蓄熱装置や器具等に温調装置を取付けて使用する場合には、用いるパラフィン類の T_m よりも充分に高いことが好ましい。たとえばパラフィン類の T_m が45℃の場合には、結晶性ポリオレフィンの当該転移温度は60℃以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上である。この結晶性ポリオレフィンは、炭化水素ゴムと相俟って適度な柔軟性を有しつつ確實に形状保持を達成し、しかも脆くなくシート成形しても割れを生ぜず充分なる保持性を維持するものである。

本発明に於いては、上記三成分の配合割合は、パラフィン類100重量部に対し、炭化水素ゴム1～20重量部、好ましくは5～15重量部、結晶性ポリオレフィン1～20重量部、好ましくは5～15重量部である。炭化水素ゴムの配合量が1重量部に達しないと、脆くて柔軟性に欠け、ブリードの防止等にも悪影響が生ずる。また20重量部よりも大きくなりすぎると単位体積（もしくは単位重量）当たりの蓄熱量が減少する問題が生じる。結晶性ポリオレフィンが1重量部に達しない場合には形状保持性が悪く、また20重量部よりも多くなると単位体積当たり（単位重量当たり）の蓄熱量が減少する。

本発明に於いては、更にこの組成成分に必要なに応じ添加される公知の各種の添加剤を配合することができる。たとえば、老化防止剤、酸化防止剤、着色剤、顔料、帯電防止剤の他、用途に応じて防敵剤、難燃剤、防塵剤を、更には伝熱性向上のために金属粉、金属繊維、金属融化物、カーボン、カーボンファイバー等を使用することが出来る。

本発明の蓄熱剤は、その形状としてはシート状をはじめ粒状、ペレット状等各種の形状に出来るが、特にシート状に成形して使用するのが好ましい。

本発明蓄熱材の成形方法としては、特に限定されないが好ましい方法を例示すると以下の通りである。

即ち2本ロール、押出機、2輪滾練押出機、攪拌式混合機等の通常の混合・攪拌機を使用する。攪拌機を使用する場合には、予め炭化水素ゴムと結晶性ポリオレフィンとを予備混合しておき、熔融状態にあるパラフィン類に加えて攪拌する。この際、予備混合物をペレット状や粒状としておいてから加えると作業性が向上する。添加温度は結晶性ポリオレフィンの融点以上であることが好ましい。

混合され溶液状となった上記組成物は、そのまま、あるいは若干冷却して成形される。成形は型に流し込み所望のシート状、板状としても良く、また上記組成物はパラフィン類の T_m 以下になると固形化するのでプロッ

6

ク状にした後、切断してシート状や板状としても良い。またフィルム、布、繊維等の上に付着、あるいは塗布、あるいは含浸させてシート状、板状としても良い。更にまたポリエチレン等の袋にバック詰めにして冷却過程でシート、板状とすることも出来、一方押出機を用いればシート状、板状に押出成型することが出来、更に該押出機により棒状、パイプ状にも成型出来る。棒、パイプを細断すれば粒状、ペレット状ともなる。

本発明蓄熱材はその使用に際しては、原則的には従来のこの蓄熱材の使用態様がすべて採用出来るが、特にシート状の本発明蓄熱材を防湿フィルム、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等のフィルムで被覆し、この上から更にアルミニウムの如き金属箔を用いて均熱化層を設けるのが好ましい。また前記フィルムとアルミニウム等の金属箔をはり合わせたラミネートフィルムで被覆しても良い。

【実施例】

以下に実施例を示して本発明を詳しく説明する。

実施例1～7、比較例1～4

第1表に示す組成（割合は全て重量部）について、まずパラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ステアリン酸等のパラフィン類を容器中で130℃～180℃に昇温、熔融しておき、予めロールミルで混合し、ペレット化した炭化水素ゴムと結晶性ポリオレフィンの混合物等を加え、約60～120分間攪拌混合した。比較例1～4はそのまま加えた。これを型に流し込んで空冷させ130mm×110mm×2mm厚の板状の実施例1～7、比較例1～4の蓄熱材を得た。

これらの蓄熱材につき、第1表に示す特性を以下の方法で測定した。

最大蓄熱温度：本発明蓄熱材は、使用したパラフィン類の示す結晶転移温度特性が反映した蓄熱特性を示す。最大蓄熱温度とは、最も大きな蓄熱あるいは吸熱を示す温度であって、多くの場合パラフィン類の T_m または融点において、あるいはその近傍温度で現れる。この温度をJIS K 7121に準じてDSC装置で測定した。

蓄熱量：JIS K 7122に準じてDSC装置により融解熱(kJ/kg)を測定し、kcal/kgに換算して表示した。

柔軟性：蓄熱材を10mm巾の短冊状に切り取り、両端を把持して90度に曲げ、破損するかどうかを調べて破損のないものを良とした。

形状保持性：実用上想定される最高温度域までオープン中で加熱した状態（最大蓄熱温度以上で蓄熱した状態）を目視観察し、形状的に見て略原形を保っているものを良とした。不良は熔融したものである。

溶み出し：形状保持性が良であった蓄熱材についてポリエチレンフィルム袋中に封入し、所定温度に24時間放置してパラフィン類が分凝しているかどうかを目視観察した。ほとんど異常のないものを良とした。不良は明らかに分離が認められるものである。

(4)

特許2852532

7

8

測定結果を第1表に示すが、本発明の実施例1～7の蓄熱材はいずれも35kcal/kg以上の蓄熱量を有し、実用的に必要な他の特性も満足するものであった。一方比較例は蓄熱量が不足であるか又は他の特性が不充分であった。

尚、第1表に於ける(注1)～(注11)は各々次のことを示す。

(注1)：日本精煉社製、商品名「115' Fパラフィン」融点47℃

(注2)：大内新興化学社製、商品名「サンノックN」、融点60℃、比重0.9

(注3)：住友化学社製、商品名「エスブレン301」、エチレン比率55%

(注4)：三洋貿易社販売、商品名「SR-5L」

(注5)：バイエル社製、商品名「レバブレン450」、酢酸ビニル含量45%

* (注6)：三菱油化社製、商品名「ユカロンPE-30」、低密度ポリエチレン、比重0.919

(注7)：三井石油化学社製、商品名「H25169」、高密度ポリエチレン、比重0.947

(注8)：三井石油化学社製、商品名「UZ3520L」直鎖状低密度ポリエチレン、比重0.935

(注9)：三菱油化社製、商品名「ユカロンエバ25

K」、酢酸ビニル含量25%、結晶化度18%

(注10)：日本ユニカー社製、商品名「NPDJ8026」、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アクリル酸エチル含量15%、比重0.93

(注11)：チバガイギー社製、商品名「イルガノックス1010」、テトラキス-[メチレン-3-(3'-5'-ジ第3-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン

第 1 表

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
蓄熱材組成	【パラフィン類】							
	パラフィン(注1)	100	100	100	—	100	—	100
	マイクロクリスタリンワックス(注2)	—	—	—	100	—	—	—
	ステアリン酸	—	—	—	—	—	100	—
	【炭化水素ゴム】							
	EPDM(注3)	15	—	—	15	10	15	—
	天然ゴム(注4)	—	10	—	—	—	—	5
	エチレン酢酸ビニル共重合体ゴム(注5)	—	—	15	—	—	—	—
	【結晶性ポリオレフィン】							
	LDPE(注6)	10	—	—	—	—	—	—
特性	HDFE(注7)	—	—	—	5	—	—	—
	L-LDPE(注8)	—	—	—	—	10	5	—
	EVA(注9)	—	10	—	—	—	—	—
	EEA(注10)	—	—	15	—	—	—	15
	【その他】							
	酸化防止剤(注11)	1	1	1	1	1	1	1
	最大蓄熱温度(℃)	47	47	47	67	47	60	47
	蓄熱量(kcal/kg)	38	39	36	41	40	39	39
	柔軟性(20℃)	良	良	良	良	良	良	良
	形状保持性(80℃)	良	良	良	良	良	良	良
	滲み出し性(80℃)	良	良	良	良	良	良	良

第 1 表 - 2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
蓄熱材組成	【パラフィン類】				
	パラフィン(注1)	100	—	100	100
	マイクロクリスタリンワックス(注2)	—	100	—	—
	ステアリン酸	—	—	—	—

(5)

特許2852532

9

10

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
	【炭化水素ゴム】				
	EPDM(注3)	25	—	—	40
	天然ゴム(注4)	—	—	—	—
	エチレン酢酸ビニル共重合体ゴム(注5)	—	—	—	—
	【結晶性ポリオレフィン】				
	LDPE(注6)	—	—	—	—
	HDPE(注7)	—	20	—	—
	LLDPE(注8)	—	—	—	—
	EVA(注9)	—	—	—	40
	EAA(注10)	—	—	20	—
	【その他】				
	酸化防止剤(注11)	1	1	1	1
特性	最大蓄熱温度(°C)	47	67	47	47
	蓄熱量(kcal/kg)	38	40	39	28
	柔軟性(20°C)	良	不良	不良	良
	形状保持性(80°C)	不良	良	良	良
	摩み出し性(80°C)	—	不良	不良	良

実施例8

実施例5の組成物を上記と同じ方法で混合し、同じ操作で800mm×250mm×20mm厚の板状蓄熱材とした。これを0.1mm厚のポリエチレンシート袋中に封入し、さらにポリエチレン/アルミニウム/ポリエステル(30μm/25μm/25μm)の三層アルミラミネートシートでヒートシールにより封入して蓄熱ボードを作製した。

この蓄熱ボード2枚の間に100W、67Wの発熱線ヒータを挿入した構造のサンドイッチ体を作製し、該サンドイッチ体を床材とその下に設けた断熱材層との間に設置して蓄熱式床暖房ユニットを構成した。該蓄熱式床暖房ユニット中の上記発熱線ヒータに、8時間通電—その後16時間は電源切断。の工程を1サイクル(24時間)とする*

* 通電サイクルを課して床面温度を連続測定した結果、28°Cに昇温した後は26~28°Cで24時間経過後も安定していた。

【発明の効果】

本発明の蓄熱材は、30kcal/kg以上、好ましくは35kcal/kg以上の高レベルの蓄熱を有し、しかも使用したパラフィン類の融点以上においても熔融、滴下、相分離、液体のブリード等がなく、しかもパラフィン類の以下(固体状)でも脆くなく、シート状に成形しても割れ難く適度な柔軟性を有する。

以上により本発明の蓄熱材は、深夜電力を利用する蓄熱式床暖房に好適であり、床暖房用以外にも同様な用途に使用し得る。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭62-187782(JP,A)
特開 昭62-148588(JP,A)
特開 昭61-44972(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.³, DB名)
C09K 5/06